

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

11000 U.S. PTO
09/955029
09/19/01

Applicant: KATOH, Kazunobu

Application No.:

Group:

Filed: September 19, 2001

Examiner:

For: PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL

#4
P.G.
1-8-02

LETTER

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

September 19, 2001
2870-0174P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000/283731	09/19/00


A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:


MARC S. WEINER
Reg. No. 32,181
P. O. Box 747

Attachment
(703) 205-8000
/nv

Falls Church, Virginia 22040-0747

2870-0174P

KATO H, Kazunobu

September 19, 2000

BSKB, LLP

(703) 205-8000

1 of 1

PTO
09/19/01
09/19/01

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月19日

出願番号

Application Number:

特願2000-283731

出願人

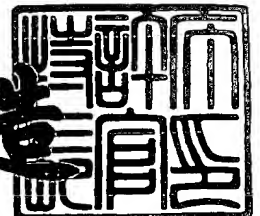
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 6月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3055190

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01395J

【提出日】 平成12年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加藤 和信

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）有機銀塩、（c）還元剤、および（d）疎水性の熱可塑性有機バインダーを有する熱現像感光材料において、

常温では固体状であって熱現像温度において融解しうる熱溶剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記有機バインダーとして水分散ラテックスを含む塗布液を塗布、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする、請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 ハロゲン放出プレカーサーを含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 超硬調化剤を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 水中に固体分散された還元剤の微粒子を含む塗布液を塗布、乾燥する工程、水中に固体分散された超硬調化剤の微粒子を含む塗布液を塗布、乾燥する工程、および、水中に固体分散されたハロゲン放出プレカーサーの微粒子を含む塗布液を塗布、乾燥する工程のうちの少なくとも 1 工程を経て製造されたことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、特に、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

支持体上に感光性層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化でき

るシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。

熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第 3, 1 5 2, 9 0 4 号明細書、同第 3, 4 5 7, 0 7 5 号明細書、および D. クロスタボーア (Klosterboer) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年) に記載されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後に高温 (例えば、8 0 ℃以上) に加熱したときに、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。

【0 0 0 3】

形成される画像濃度は、熱現像温度と時間によって制御される。しかしながら、加熱方法や手段、熱現像感光材料の現像特性等によって画像濃度は影響を受けるため、常に一定の均一な画像が得られるとは限らない。このため、湿式現像のように一定温度の処理液に浸漬する場合に比べて、熱現像感光材料は濃度ムラが出易いことが一つの大きな課題になっていた。この課題を解決するためには、画像形成が飽和するまで十分な現像温度と時間をかけることが有効である。しかしながら、十分な現像温度と時間をかけると、カブリの増加や銀色調の変化などの品質の劣化、および処理速度の減少などの生産性の低下を招くという問題があった。

【0 0 0 4】

熱現像処理の迅速化のために、現像促進剤として高活性の還元剤を用いることが提案されている。例えば、特開平 1 0 - 2 2 1 8 0 6 号公報には、還元剤とし

てヒンダードフェノール化合物やビスフェノール化合物を使用し、現像促進剤としてスルホンアミドフェノール化合物を使用することが記載されている。この場合の現像促進剤は主還元剤よりも高活性の還元剤であって、これにより現像の初期段階の現像進行を速めることができる。しかし、このような現像促進剤は、主還元剤に対して多量に用いるとカブリなどの弊害が生じるため、実際は限定された添加量でしか用いることができない。従って、その効果も限定されてしまう。

【0005】

一方、特開昭58-198038号公報、および同58-229556号公報には、バインダーとしてゼラチンなどの親水性バインダーを用いて、熱溶剤を用いる熱現像感光材料が開示されている。これらの公報には、熱溶剤として、尿素誘導体、アミド誘導体、ポリエチレングリコール類、および多価アルコール類が開示されている。

しかしながら、このような熱現像感光材料は、露光前の保存性が悪く、保存中に感度が低下し、カブリの増加を招く。また、熱現像時の環境の湿度変化によって、現像速度が大きく変動する問題もある。例えば、高湿度下では現像速度が速くなり、低湿度下では逆に減速してしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これらの従来技術の問題点を考慮して、本発明は、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない熱現像感光材料を提供することを課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、支持体上に、少なくとも(a)感光性ハロゲン化銀、(b)有機銀塩、(c)還元剤、および(d)疎水性、かつ熱可塑性有機バインダーを有する熱現像感光材料に、常温では固体状であって熱現像温度において融解しうる熱溶剤を含有させることによって、所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の熱現像感光材料は、さらにハロゲン放出プレカーサーおよび／または超硬調化剤を含有することが好ましい。また、本発明の熱現像感光材料は、有機バインダーとして水分散ラテックスを含む塗布液を塗布、乾燥する工程を経て製造されたものであることが好ましい。さらに、本発明の熱現像感光材料は、水中に固体分散された還元剤の微粒子、および／または、水中に固体分散されたハロゲン放出プレカーサーの微粒子を含む塗布液を塗布、乾燥する工程を経て製造されたものであることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）有機銀塩、（c）還元剤、および（d）疎水性、かつ熱可塑性有機バインダーを有するものである。その特徴は、常温では固体状であって熱現像温度において融解しうる熱溶剤をさらに含有する点にある。

【 0 0 0 9 】

そこでまず、本発明の熱現像感光材料に用いる熱溶剤について説明する。

本発明の熱現像感光材料に用いる熱溶剤は、周囲温度において固体であるが、使用される熱現像温度またはそれ以下の温度において他の成分と一緒に混和融点を示し、熱現像時に液状化し熱現像や色像形成、あるいは色素の熱転写を促進する有機材料である。熱溶剤には、現像薬の溶媒となりうる化合物、高誘電率の物質であって銀塩の物理現像を促進することが知られている化合物、バインダーと相溶しバインダーを膨潤させる作用のある化合物などが含まれる。

【 0 0 1 0 】

好ましい熱溶剤としては、尿素誘導体、アミド誘導体、スルホンアミド誘導体、多価アルコール類、ポリエチレングリコール類が挙げられる。

具体的には、尿素誘導体としては、尿素、ジメチル尿素、フェニル尿素、ジエチレン尿素、ジイソプロピル尿素、ジメトキシエチル尿素、テトラメチル尿素、テトラエチル尿素等が挙げられる。アミド誘導体としては、アセトアミド、ステアリルアミド、p-トルアミド、p-プロパノイルオキシエトキシベンズアミド

、ピロピオンアミド、ブチルアミド、ベンズアミド、ジアセトアミド、アセトアニリド、エチルアセトアミドアセテート、2-クロルプロピオンアミド、フタルイミド、コハク酸イミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。スルホンアミド誘導体としては、フェニルスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、p-クロロフェニルスルホンアミド、o-アミノフェニルスルホンアミド、2-アミノスルホニル-5-クロロチオフェン等が挙げられる。多価アルコール類としては、1, 6-ヘキサンジオール、ペンタエリスリトール、D-ソルビトール、ジキシリトール、1, 4-シクロヘキサンジオール、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。ポリエチレングリコール類としては、分子量が100~100, 000のポリエチレングリコールが好ましい。

【0011】

さらに、本発明に用いることのできる熱溶剤としては、米国特許第3, 347, 675号明細書、同3, 667, 959号明細書、同3, 438, 776号明細書、同3, 666, 477号明細書、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17, 643号、特開昭51-19525号公報、同53-24829号公報、同53-60223号公報、同58-118640号公報、同58-198038号公報、同59-229556号公報、同59-68730号公報、同59-84236号公報、同60-191251号公報、同60-232547号公報、同60-14241号公報、同61-52643号公報、同62-78554号公報、同62-42153号公報、同62-44737号公報、同63-53548号公報、同63-161446号公報、特開平1-224751号公報、同2-863号公報、同2-120739号公報、同2-123354号公報に記載されている化合物を挙げることができる。

【0012】

本発明において熱溶剤は、1種のみを単独で用いても、異なる融点の熱溶剤を複数併用してもよい。熱溶剤を塗布液に添加するときは、水、アルコール（メタノール、エタノール）に溶解して添加することができる。水系塗布液に添加するときに、熱溶剤が水不溶性の場合は、公知の乳化分散法や固体分散法によって微粒子（好ましくは平均粒子サイズ10 μ m以下、より好ましくは0.1 μ m~5

μm) にして添加することができる。

本発明において熱溶剤は、バインダーに対して5質量%～500質量%、好ましくは10質量%～300質量%用いるのが望ましい。

【0013】

本発明において、熱溶剤は、熱現像感光材料を構成する種々の層に含有させることができる。例えば、画像形成層（感光性乳剤層）、中間層、保護層、あるいは下引き層などの1つの層、もしくは複数の層に添加することができる。熱溶剤は、その特性からして、熱現像時に融解してその作用を発揮するものであり、いずれの層に添加されていても、現像時には融解した熱溶剤が全ての層に拡散していった作用することができる。従って、熱溶剤が画像形成層の感光性に影響を与える場合、特に熱現像感光材料の製造から使用までの間に性能の変化を助長させる悪い影響がある場合は、熱溶剤を画像形成層とは別の層（例えば、保護層、下引き層、中間層）に添加することが好ましい。

【0014】

本発明の熱現像感光材料には超硬調化剤を用いることができる。本発明で用いる超硬調化剤の種類は特に限定されないが、好ましい超硬調化剤として、特願平11-87297号明細書に記載の式(H)で表されるヒドラジン誘導体（具体的には同明細書の表1～表4に記載のヒドラジン誘導体）、特開平10-10672号公報、特開平10-161270号公報、特開平10-62898号公報、特開平9-304870号公報、特開平9-304872号公報、特開平9-304871号公報、特開平10-31282号公報、米国特許第5,496,695号明細書、欧州特許公開EP741,320A号公報に記載のすべてのヒドラジン誘導体を挙げることができる。

また、特願平11-87297号明細書に記載の式(1)～(3)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体および特定のアセタール化合物、さらに好ましくは同明細書に記載の式(A)または式(B)で表される環状化合物、具体的には同明細書の化8～化12に記載の化合物1～72も用いることができる。さらに、これら超硬調化剤を複数併用してもよい。

【0015】

上記超硬調化剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、超硬調化剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

超硬調化剤は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

超硬調化剤の添加量は銀 1 モルに対し 1×10^{-6} ～ 1 モルが好ましく、 1×10^{-5} ～ 5×10^{-1} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ～ 2×10^{-1} モルが最も好ましい。

【0016】

また上記の化合物の他に、米国特許第 5, 545, 515 号明細書、同第 5, 635, 339 号明細書、同第 5, 654, 130 号明細書、国際公開 WO 97/34196 号公報、米国特許第 5, 686, 228 号明細書に記載の化合物、或いはまた特開平 11-119372 号公報、同 11-133546 号公報、同 11-119373 号公報、同 11-109546 号公報、同 11-95365 号公報、同 11-95366 号公報、同 11-149136 号公報に記載の化合物を用いてもよい。

【0017】

本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃ 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が 10 ～ 30、好ましくは 15 ～ 28 の）長鎖脂肪カルボン酸の銀

塩が好ましい。配位子が 4. 0 ~ 1 0. 0 の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約 5 ~ 7 0 質量%を構成することができる。好ましい有機銀塩として、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を挙げることができる。具体的には、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明においては、上記の有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率 7 5 モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、ベヘン酸銀含有率 8 5 モル%以上の有機酸銀を用いることがさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては、上記の例示有機酸銀を好ましく用いることができる。

本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記の有機酸のアルカリ金属塩（Na 塩、K 塩、Li 塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることにより調製される。これらの調製方法については、特願平 1 1 - 1 0 4 1 8 7 号明細書の段落番号 0 0 1 9 ~ 0 0 2 1 に記載の方法を用いることができる。

【 0 0 1 9 】

本発明においては、液体を混合するための密閉手段の中に硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液を添加することにより有機酸銀を調製する方法を好ましく用いることができる。具体的には、特願平 1 1 - 2 0 3 4 1 3 号明細書に記載されている方法を用いることができる。

本発明においては有機酸銀の調製時に、硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水に可溶な分散剤を添加することができる。ここで用いる分散剤の種類および使用量については、特願平 1 1 - 1 1 5 4 5 7 号明

細書の段落番号 0 0 5 2 に具体例が記載されている。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いる有機酸銀は第 3 アルコールの存在下で調製することが好ましい。第 3 アルコールとしては、好ましくは総炭素数 1 5 以下の化合物が好ましく、1 0 以下の化合物が特に好ましい。好ましい第 3 アルコールの例としては、t e r t -ブタノール等が挙げられるが、本発明で使用する事ができる第 3 アルコールはこれに限定されない。

本発明に用いる第 3 アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明で用いる第 3 アルコールは、有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して質量比で 0 . 0 1 ~ 1 0 の範囲で使用する事ができるが、0 . 0 3 ~ 1 の範囲で使用する事が好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限されないが、特願平 1 1 - 1 0 4 1 8 7 号明細書の段落番号 0 0 2 4 に記載のものを好むことが好ましい。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）は好ましくは 8 0 % 以下、より好ましくは 5 0 % 以下、さらに好ましくは 3 0 % 以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。この測定法での平均粒子サイズとしては 0 . 0 5 μ m ~ 1 0 . 0 μ m の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましい平均粒子サイズは 0 . 1 μ m ~ 5 . 0 μ m 、さらに好ましい平均粒子サイズは 0 . 1 μ m ~ 2 . 0 μ m である。

【 0 0 2 2 】

本発明に用いる有機銀塩は、脱塩したものであることが好ましい。脱塩法は特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いること

ができる。限外濾過の方法については、特願平 1 1 - 1 1 5 4 5 7 号明細書に記載の方法を用いることができる。

本発明では、高 S/N で、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。これらの分散方法については特願平 1 1 - 1 0 4 1 8 7 号明細書の段落番号 0 0 2 7 ~ 0 0 3 8 に記載の方法を用いることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が 8 0 % 以下、より好ましくは 5 0 % 以下、さらに好ましくは 3 0 % 以下である。

本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水からなるものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は 5 ~ 5 0 質量%であることが好ましく、特に 1 0 ~ 3 0 質量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して 0 . 5 ~ 3 0 質量%、特に 1 ~ 1 5 質量%の範囲が好ましい。

本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として 0 . 1 ~ 5 g / m² が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 3 g / m² である。

【 0 0 2 4 】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成については、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の段落番号 0 2 1 7 ~ 0 2 2 4 に記載されている方法で粒子形成することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状

の特徴については、特開平11-119374号公報の段落番号0225に記載されているものと同じである。また、ハロゲン組成の分布はハロゲン化銀粒子の内部と表面において均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0025】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、単分散度の値が30%以下であり、好ましくは1～20%であり、さらに5～15%である。ここで単分散度は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値の百分率(%) (変動係数)として定義されるものである。なおハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜上、立方体粒子の場合は稜長で表し、その他の粒子(八面体、十四面体、平板状など)は投影面積円相当直径で算出する。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VII族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。特に好ましい金属錯体は、 $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5$ 、 K_3IrCl_6 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ である。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。これら重金属の種類、添加方法に関しては、特開平11-119374号公報の段落番号0227～0240に記載されている。

【0026】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知

られている水洗法により脱塩することができるが、本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましい。化学増感については、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の段落番号 0 2 4 2 ~ 0 2 5 0 に記載されている方法を用いることが好ましい。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開 E P 2 9 3, 9 1 7 A 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は色増感することが好ましい。本発明に用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、5 5 0 n m ~ 7 5 0 n m の波長領域を分光増感する色素としては、特開平 1 0 - 1 8 6 5 7 2 号公報の一般式 (I I) で表される色素が挙げられ、具体的には I I - 6、I I - 7、I I - 1 4、I I - 1 5、I I - 1 8、I I - 2 3、I I - 2 5 の色素を好ましい色素として例示することができる。また、7 5 0 ~ 1 4 0 0 n m の波長領域を分光増感する色素としては、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の一般式 (I) で表される色素が挙げられ、具体的には (2 5)、(2 6)、(3 0)、(3 2)、(3 6)、(3 7)、(4 1)、(4 9)、(5 4) の色素を好ましい色素として例示することができる。さらに、J - b a n d を形成する色素として、米国特許第 5, 5 1 0, 2 3 6 号明細書、同第 3, 8 7 1, 8 8 7 号明細書の実施例 5 に記載の色素、特開平 2 - 9 6 1 3 1 号公報、特開昭 5 9 - 4 8 7 5 3 号公報に開示されている色素を好ましい色素として例示することができる。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2 種以上組合せて用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

これら増感色素の添加については、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の段落番号 0 1 0 6 に記載されている方法で添加することができるが、特に、この方法に限定されるものではない。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量

にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ～ 1 モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【 0 0 2 9 】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に含有するゼラチンとしては、感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、500 ～ 60,000 であり、好ましくは分子量 1,000 ～ 40,000 である。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。また、粒子形成時は通常のゼラチン（分子量 100,000 程度）を使用し、脱塩処理後の分散時に低分子量ゼラチンを使用してもよい。

分散媒の濃度は 0.05 ～ 20 質量% にすることができるが、取り扱い上 5 ～ 15 質量% の濃度域が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、その他に酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンの如き修飾ゼラチンも用いることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明に用いる熱現像感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけを用いてもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩 1 モルに対して感光性ハロゲン化銀 0.01 モル ～ 0.5 モルが好ましく、0.02 モル ～ 0.3 モルがより好ましく、0.03 モル ～ 0.25 モルが特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製を終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に得られる限り特に制限はない。また、混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好まし

い方法である。

【 0 0 3 1 】

本発明の熱現像感光材料に用いる疎水性の熱可塑性バインダーについて説明する。

本発明の熱現像感光材料には、有機バインダーとして、疎水性の熱可塑性有機ポリマーを用いることが好ましい。本発明でいう「熱可塑性」は、物理的用語の熱可塑性より広義であり、ある温度以上に加熱された時に、そのポリマーの有する特性によって軟化、あるいは熔融状態となりうる性質を意味する。従って、SBRポリマーなどもその架橋度によってゴム弾性を有するが、本発明の主旨に従って、熱現像温度に加熱されることによって、軟化、もしくは融解して物質の移動拡散が容易になり現像反応が起こり得る状態を形成する限りにおいて本発明に包含される。その他の3次元架橋ポリマーに関しても同様である。本発明で用いるバインダーは、天然ポリマーや合成樹脂ポリマーおよびコポリマーその他のフィルムを形成する媒体であり、例えば：疎水性に変性されたゼラチン、変性ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（アクリレート）類、ポリ（メチルメタアクリレート）類、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール））、およびポリ（ビニルブチラール）、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（アミド）類などがある。バインダーは水または有機溶媒、またはエマルションから被覆形成してもよい。

本発明に用いられる有機バインダーとしては、特に、ポリマーラテックスが好ましい。ポリマーラテックスは、有機溶剤を使用せずに塗布できるので塗布膜を乾燥するときには有機溶剤ガスを大気中に発散させないこと、あるいは膜中に有機溶剤が残留しないので熱現像の際に環境にガス化して飛散するなどの害がないため、好ましい。ポリマーラテックスは全バインダーの50質量%以上であること

が好ましい。また、ポリマーラテックスは、これらの層だけではなく、バック層に用いてもよい。特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、バック層にもポリマーラテックスを用いる必要がある。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なおポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～5000 nm、より好ましくは5～1000 nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0032】

本発明に用いるポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0033】

バインダーに用いるポリマーラテックスポリマーの T_g は保護層、バック層と有機銀塩層とでは好ましい範囲が異なる。感光性層と有機銀塩層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、好ましくは40℃以下であり、さらには-30～40℃が好ましい。保護層やバック層（特に最外層）に用いる場合には種々の機器と接触するために25～100℃の T_g が好ましい。

【0034】

本発明で用いるポリマーラテックスの最低造膜温度（MFT）は、-30℃～90℃が好ましく、0℃～70℃がより好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラ

テックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0035】

ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0036】

本発明の熱現像感光材料の有機バインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなどが挙げられる。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）な

ど、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D504、D5071（以上三井東圧（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0037】

本発明において、画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60質量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水／メタノール＝90／10、水／メタノール＝70／30、水／エタノール＝90／10、水／イソプロパノール＝90／10、水／ジメチルホルムアミド＝95／5、水／メタノール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メタノール／ジメチルホルムアミド＝90／5／5。（ただし数字は質量%を表す。）

【0038】

本発明の熱現像感光材料は、白黒感光材料、カラー感光材料のいずれに用いてもよいが、イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて色度図上の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層（画像形成層）を組み合わせる。たとえば青感層、緑感層、赤感層の3層、緑感層、赤感層、赤外感層の組み合わせなどがある。各感光性層は通常のカラ感光材料で知られている種々の配列順序を採ることがで

きる。また、これらの各感光性層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。本発明の熱現像感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、アンチハレーション層、バック層等の種々の補助層を設けることができる。さらに色分離性を改良するために種々のフィルター染料を添加することもできる。

【 0 0 3 9 】

本発明の熱現像感光材料には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を超硬調化剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げるることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（熱現像感光材料 1 m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500 mg/m²が好ましく、0.5～100 mg/m²がより好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明における感光性ハロゲン化銀および／または還元可能な銀塩は、既知のカブリ防止剤、安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書および同第2,694,716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書および同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書

に記載のウラゾール、米国特許第 3, 2 3 5, 6 5 2 号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第 6 2 3, 4 4 8 号明細書に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第 2, 8 3 9, 4 0 5 号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第 3, 2 2 0, 8 3 9 号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第 2, 5 6 6, 2 6 3 号明細書および同第 2, 5 9 7, 9 1 5 号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第 4, 1 0 8, 6 6 5 号明細書および同第 4, 4 4 2, 2 0 2 号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第 4, 1 2 8, 5 5 7 号明細書および同第 4, 1 3 7, 0 7 9 号明細書、同第 4, 1 3 8, 3 6 5 号明細書および同第 4, 4 5 9, 3 5 0 号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第 4, 4 1 1, 9 8 5 号明細書に記載のリン化合物などがある。

【 0 0 4 1 】

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤はハロゲン放出プレカーサーであり、熱、あるいは光によってハロゲンを放出しうる化合物である。このような機能を有する化合物は、ハロゲン原子を 2 つ以上同一炭素原子に置換した有機ポリハロゲン化物であり、例えば、特開昭 5 0 - 1 1 9 6 2 4 号公報、同 5 0 - 1 2 0 3 2 8 号公報、同 5 1 - 1 2 1 3 3 2 号公報、同 5 4 - 5 8 0 2 2 号公報、同 5 6 - 7 0 5 4 3 号公報、同 5 6 - 9 9 3 3 5 号公報、同 5 9 - 9 0 8 4 2 号公報、同 6 1 - 1 2 9 6 4 2 号公報、同 6 2 - 1 2 9 8 4 5 号公報、特開平 6 - 2 0 8 1 9 1 号公報、同 7 - 5 6 2 1 号公報、同 7 - 2 7 8 1 号公報、同 8 - 1 5 8 0 9 号公報、米国特許第 5, 3 4 0, 7 1 2 号明細書、同第 5, 3 6 9, 0 0 0 号明細書、および同第 5, 4 6 4, 7 3 7 号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

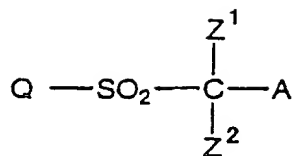
【 0 0 4 2 】

本発明に用いられる好ましいハロゲン放出プレカーサーは、次の一般式 (H) で示される化合物である。

【 0 0 4 3 】

【化1】

一般式 (H)



【0044】

式中、Qは置換基を有してもよいアリール基またはヘテロ環基を表す。Z¹, Z²は各々独立にハロゲン原子を表す。Aは水素原子または電子吸引性基を表す。

一般式 (H) の化合物についてより詳しく説明する。式中、Qで表わされるアリール基は、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20の単環または縮環のアリール基である。例えばフェニル基、ナフチル基が挙げられ、特に好ましくはフェニル基である。

式中、Qで表わされるヘテロ環基は、N、OまたはSの原子を少なくとも1つ含む3～10員の飽和または不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成していてもよい。

【0045】

ヘテロ環基の具体例としては、例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、β-カルボニリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、フェノチアジニル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソイン

ドリニル基、キヌクリジニル基、モリホリニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、チアジアゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズトリアゾリル基、トリアジニル基、ウラシル基、トリアゾピリミジニル基などが挙げられ、好ましくは、チエニル基、ピリジル基、イソキノリル基、キノリル基、トリアゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基である。

【0046】

式中、Qで表わされるアリール基またはヘテロ環基は $-SO_2-C(Z^1)(Z^2)A$ 基の他に置換基を有していてもよい。置換基としては一般的に知られており、かつ、本発明の熱現像感光材料の写真性能に悪影響を及ぼさないものであればどのような置換基でも良い。例えば、直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～4であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～10、更に好ましくは0～6であり、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～16、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好

ましくは1～12であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは7～16、特に好ましくは7～10であり、例えば、フェノキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～10であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～10であり、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは7～16、特に好ましくは7～12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、特に好ましくは0～12であり、例えば、アルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、特に好ましくは0～12であり、例えば、カルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、ウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～16、特に好ま

しくは6～12であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メシル基、ベンゼンスルホニル基、トシル基などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。)、磷酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、ジエチル磷酸アミド基、フェニル磷酸アミド基などが挙げられる。)、水酸基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ニトロ基、ヒドロキサム基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、スルホニルチオ基、チオスルホニル基、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、フリル基、ピペリジル基、モリホルル基などが挙げられる。)、ジスルフィド基、ポリエチレンオキシ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。これらはさらに置換されていてもよい。

【0047】

Z^1 , Z^2 はそれぞれハロゲン原子を表わし、好ましくは臭素原子である。

Aは水素原子または電子吸引基を表わすが、好ましくは水素原子または臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0048】

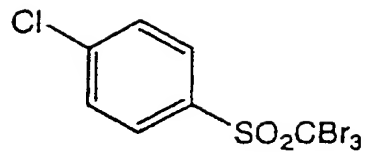
ハロゲン放出プレカーサーは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。このとき、一般式(H)で表される化合物とその他のハロゲン放出プレカーサーを組み合わせ用いてもよい。

次に本発明に用いられるハロゲン放出プレカーサーの具体例を挙げるが、本発明で用いることができるハロゲン放出プレカーサーはこれらの化合物に限定されるものではない。

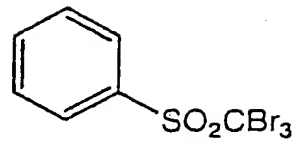
【0049】

【化 2】

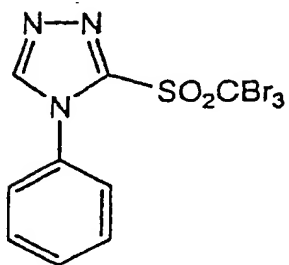
II-1



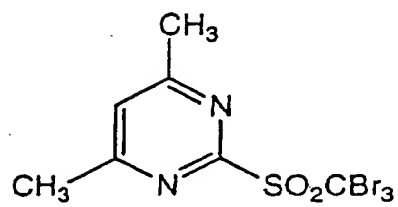
II-2



II-3



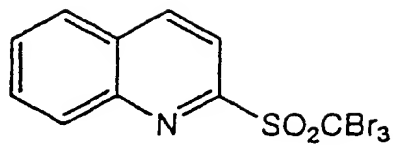
II-4



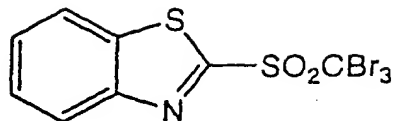
【0050】

【化 3】

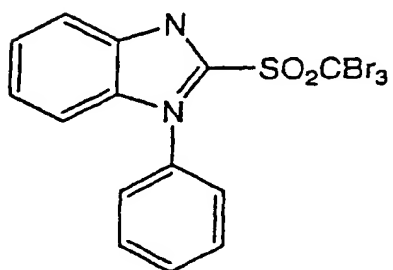
II-5



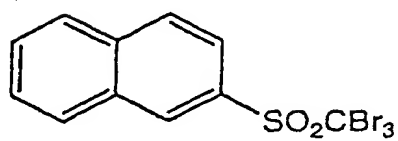
II-6



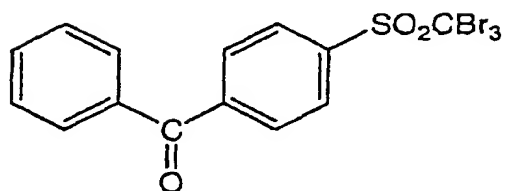
II-7



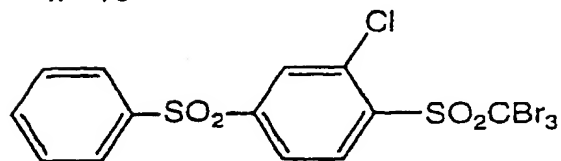
II-8



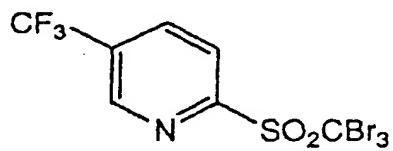
II-9



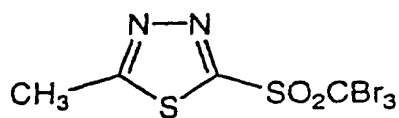
II-10



II-11



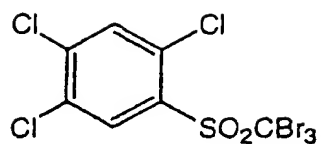
II-12



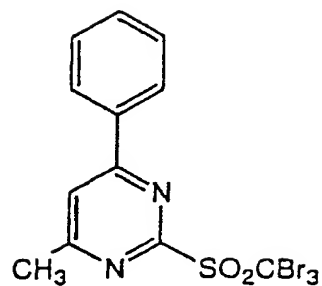
【0051】

【化 4】

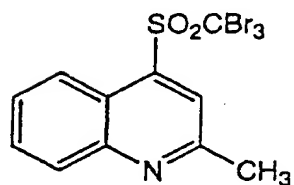
II - 13



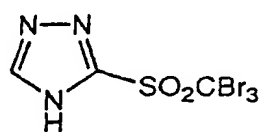
II - 14



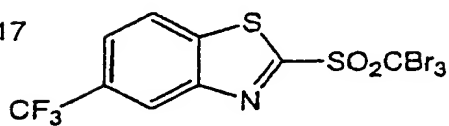
II - 15



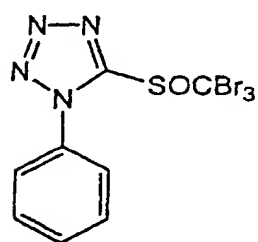
II - 16



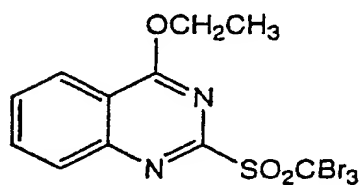
II - 17



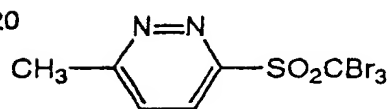
II - 18



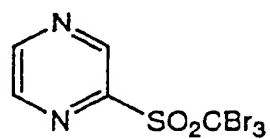
II - 19



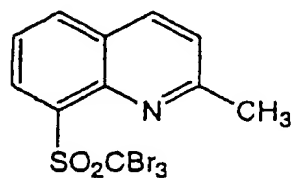
II - 20



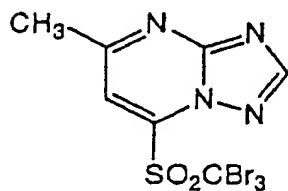
II - 21



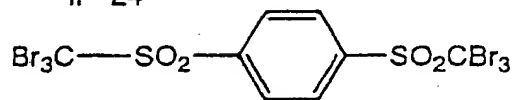
II - 22



II - 23



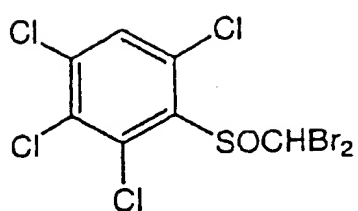
II - 24



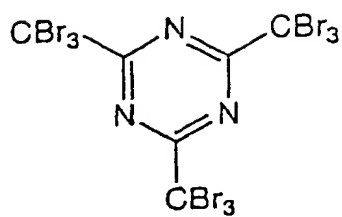
【 0 0 5 2 】

【化 5】

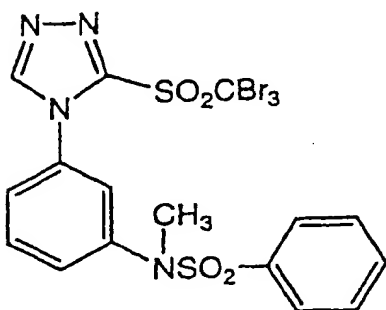
II - 25



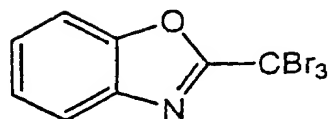
II - 26



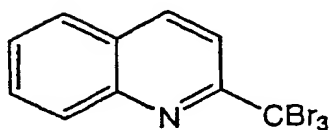
II - 27



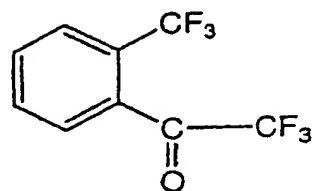
II - 28



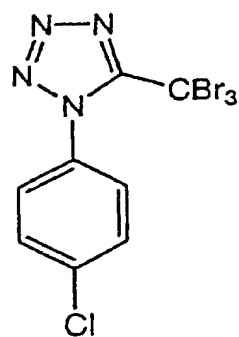
II - 29



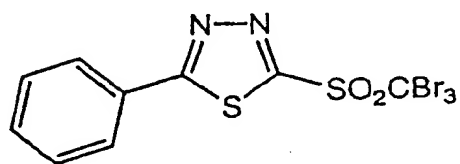
II - 30



II - 31



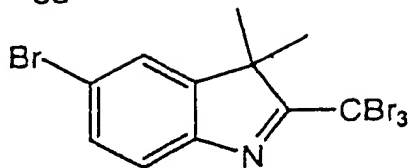
II - 32



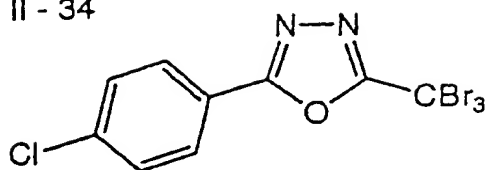
【0053】

【化 6】

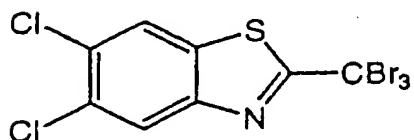
II - 33



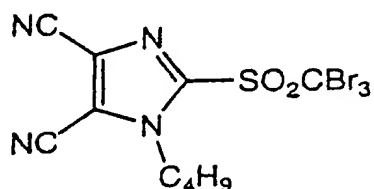
II - 34



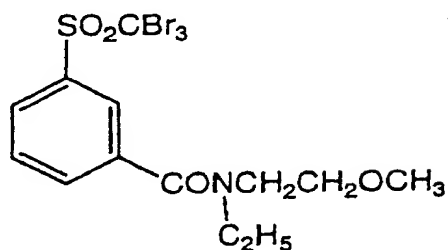
II - 35



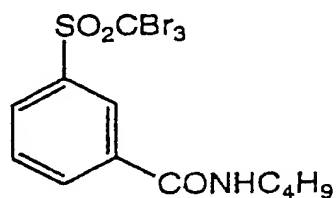
II - 36



II - 37



II - 38



【0054】

本発明に用いられるハロゲン放出プレカーサーの使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり 10^{-4} ~ 1 モルが好ましく、 10^{-3} ~ 5×10^{-1} モルがさらに好ましい。

【0055】

本発明に用いられるハロゲン放出プレカーサーは、水あるいは有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して塗布液に添加し、乾燥後、膜中で微結晶状態に存在させるか、あるいは既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサ

ノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いるか、あるいは固体分散法として知られている方法によって、これらの化合物をガラスビーズ、ジルコニアビーズ、ジルコン・シリケートビーズなどの分散メディアを用いて、水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、サンドミルなどの公知の分散機、あるいは超音波を利用した分散機によって微細な固体状分散物を作成して塗布液に添加してもよい。

【 0 0 5 6 】

特に好ましいのは固体状分散物として添加することである。予め微細な固体状分散物を調製して添加することで安定して均一な粒子サイズで添加できるため、塗布液中で凝集を起こしたり、性能が変動したりすることが無く好ましい。特に、感光性画像形成層が熱可塑性樹脂の水分散物をバインダーとするとき、固体状分散物として添加することは最も好ましい。このとき前記還元剤も固体状分散物として添加することが好ましい。固体状分散物におけるハロゲン放出プレカーサーの粒子の平均粒径は0.05～5 μm が好ましく、より好ましくは0.1～1 μm である。また還元剤粒子の固体状分散物における平均粒径は0.05～5 μm が好ましく、より好ましくは0.1～1 μm である。

【 0 0 5 7 】

本発明において、ハロゲン放出プレカーサーは画像形成層、中間層、または保護層に含有させることが好ましい。特に、画像形成層に含有させるのが好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の熱現像感光材料には、「色調剤」と呼ばれる化合物が、銀画像の像密度（画像濃度）、銀の色調および熱現像性を改良する目的で必要により添加される。

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤を使用することができる。例えば、特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114

217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書、特公平1-25050号公報などに開示されている。色調剤の具体例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、（例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-(トリブロモメチルスルホニル)-ベンゾチアゾール）；ならびに3-エチル-5-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタ

ル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5, 7-ジメチルフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）もしくは金属塩；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンゾオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム（I I I）酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム（I I I）酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオン、8-メチル-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンおよび6-ニトロ-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンなどのベンゾオキサジン-2, 4-ジオン；ピリミジンおよび不斉トリアジン（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1 H, 4 H-2, 3 a, 5, 6 a-テトラアザペンタレン、および1, 4-ジ（o-クロロフェニル）-3, 6-ジメルカプト-1 H, 4 H-2, 3 a, 5, 6 a-テトラアザペンタレン）などがある。

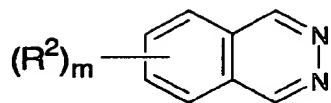
【0059】

これらの色調剤は、求められる性能（像密度、銀色調、熱現像改良）、熱現像感光材料外への揮発性、昇華性などの特性、カブリ防止剤などの他の添加剤と組み合わせたときの熱現像感光材料の特性などの観点から探索が進められ、多数の色調剤が報告されている。特に好ましいのは、一般式（P）で表されるフタラジン誘導体である。

【0060】

【化 7】

一般式 (P)



【0061】

一般式 (P) において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表す。 R^2 で表される置換基の例としては、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、さらに好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、さらに好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは 2～12、さらに好ましくは 2～8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。）、アリアル基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、さらに好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル基、*p*-メチルフェニル基、ナフチル基等）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7～30、好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～12、さらに好ましくは炭素数 1～8 のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、2-フェニルエチル基、ナフチルメチル基、(4-メチルフェニル)メチル基等）、アミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、さらに好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、さらに好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、アリアルオキシ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、さ

らに好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、さらに好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、さらに好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、さらに好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、さらに好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、さらに好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、さらに好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、さらに好ましくは炭素数 7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、さらに好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～16、さらに好ましくは炭素数 0～12 であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、さらに好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、さらに好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、さらに好ましくは炭素数 6～1

2であり、例えばフェニルチオ基等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル基、トシル基等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル基、ピリジル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基等)などが挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0062】

R^2 は、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。

【0063】

m は1~6の整数を表し、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2以下である。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に1~6個の R^2 がそれぞれ独立に存在



することを示し、 m が2以上の場合、隣接する2つのRが脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。脂肪族環は、好ましくは3～8員環であり、より好ましくは5～6員環である。芳香族環は、好ましくはベンゼンまたはナフタレン環である。脂肪族または芳香族の環は、ヘテロ環であってもよく、好ましくは5～6員環である。

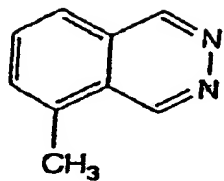
【0064】

以下に、一般式(P)で表されるフタラジン化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いることができるフタラジン化合物はこれらに限定されるものではない。

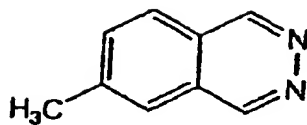
【0065】

【化 8】

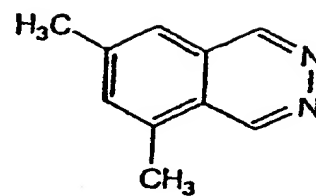
I-1



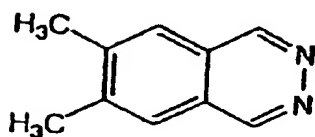
I-2



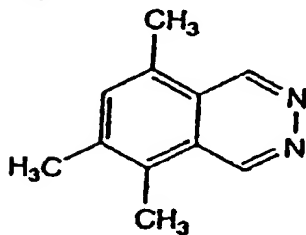
I-3



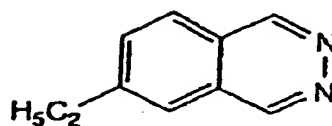
I-4



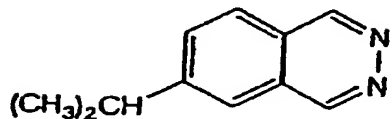
I-5



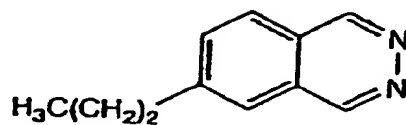
I-6



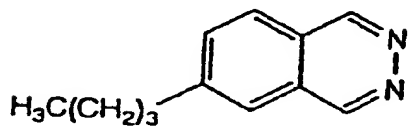
I-7



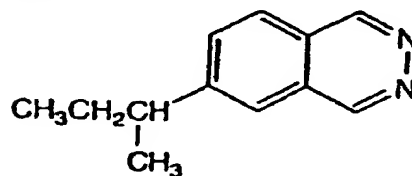
I-8



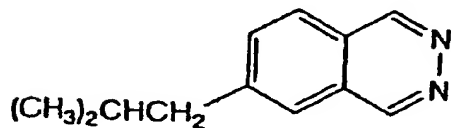
I-9



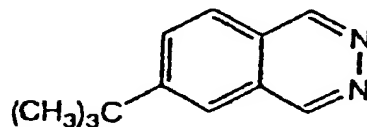
I-10



I-11



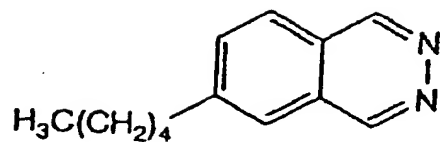
I-12



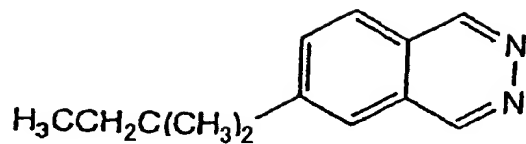
【0066】

【化 9】

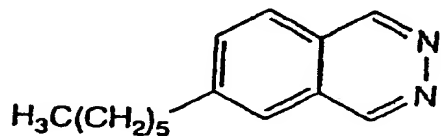
I-13



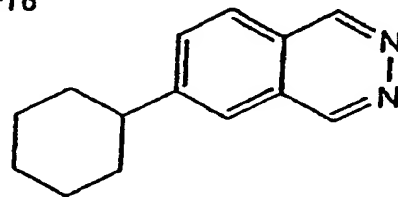
I-14



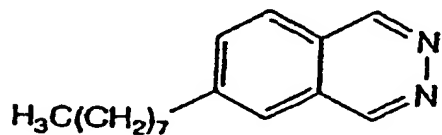
I-15



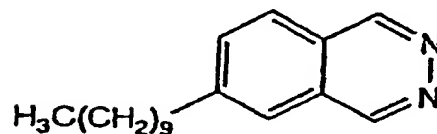
I-16



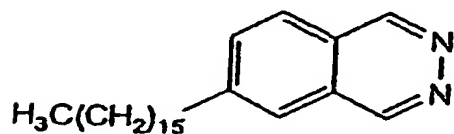
I-17



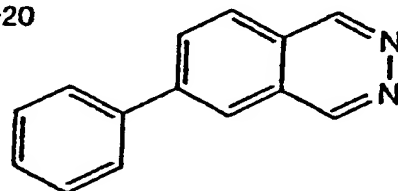
I-18



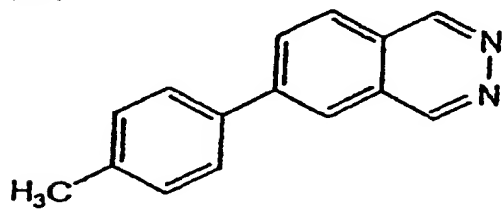
I-19



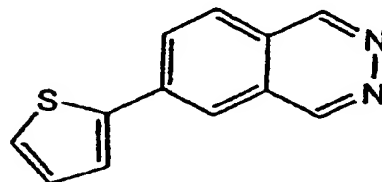
I-20



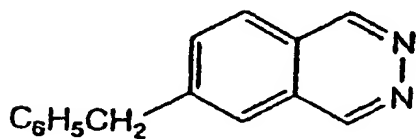
I-21



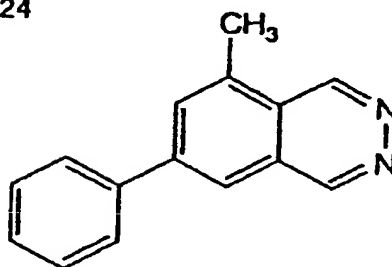
I-22



I-23



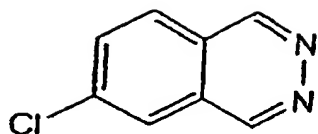
I-24



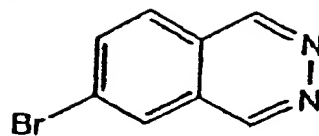
【0067】

【化 10】

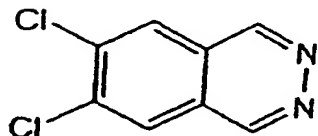
I-25



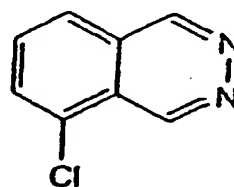
I-26



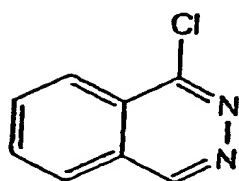
I-27



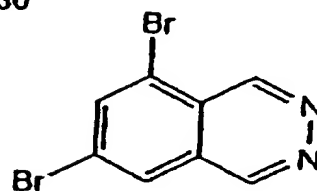
I-28



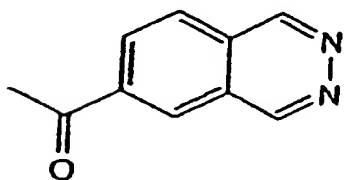
I-29



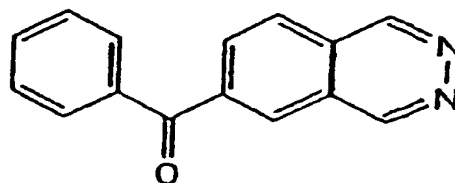
I-30



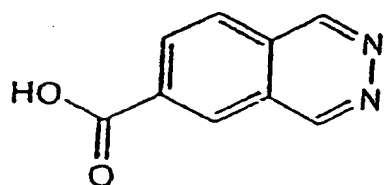
I-31



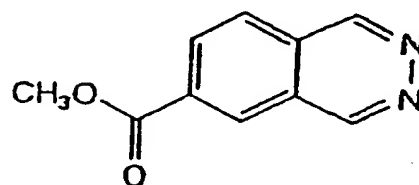
I-32



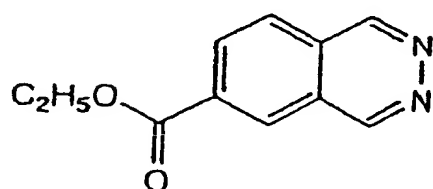
I-33



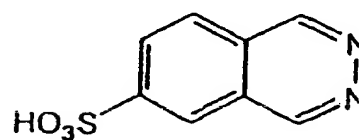
I-34



I-35



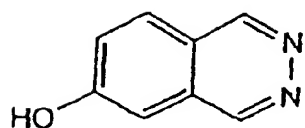
I-36



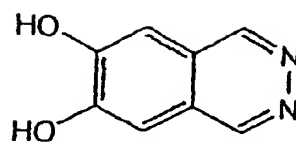
【0068】

【化 11】

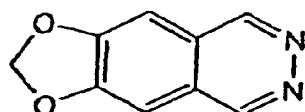
I-37



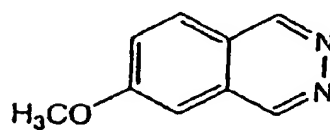
I-38



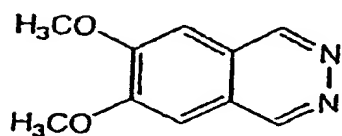
I-39



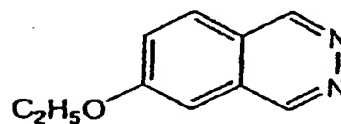
I-40



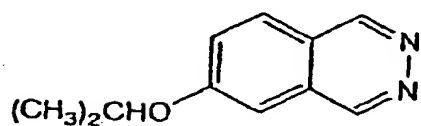
I-41



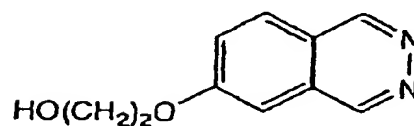
I-42



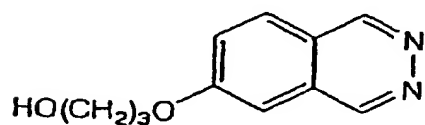
I-43



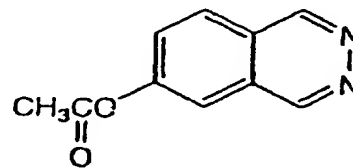
I-44



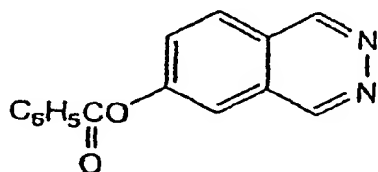
I-45



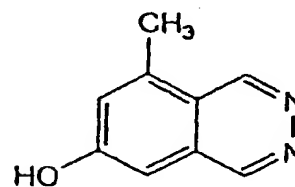
I-46



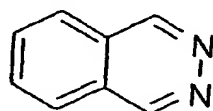
I-47



I-48



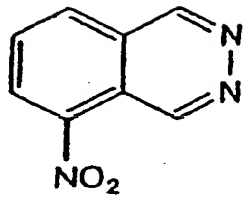
I-49



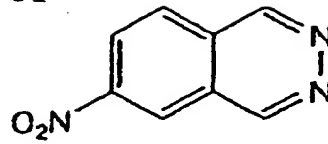
【0069】

【化12】

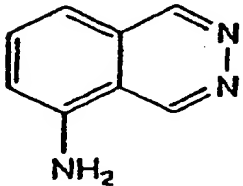
I-50



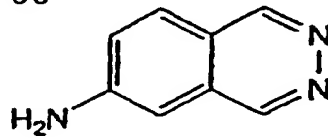
I-51



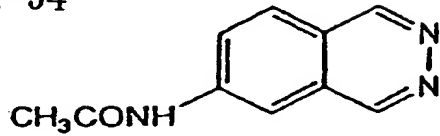
I-52



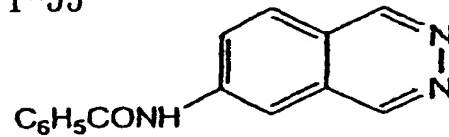
I-53



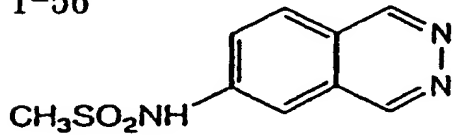
I-54



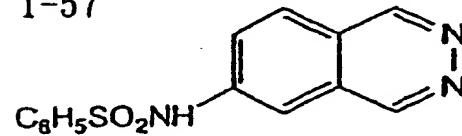
I-55



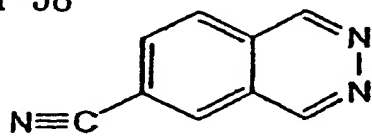
I-56



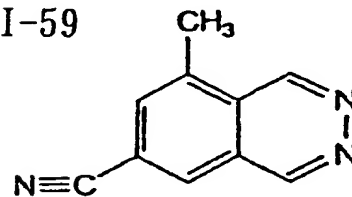
I-57



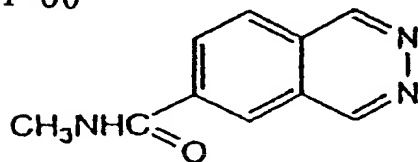
I-58



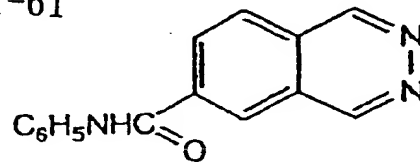
I-59



I-60



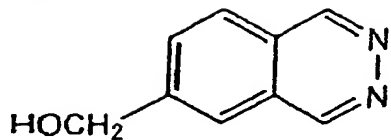
I-61



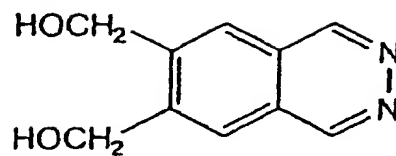
【0070】

【化 13】

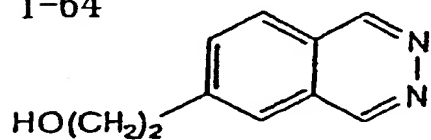
I-62



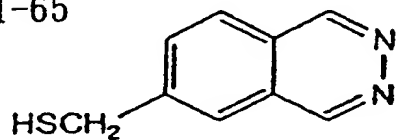
I-63



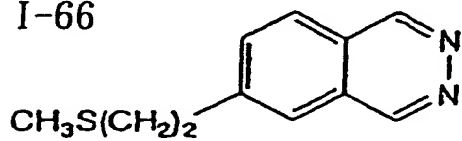
I-64



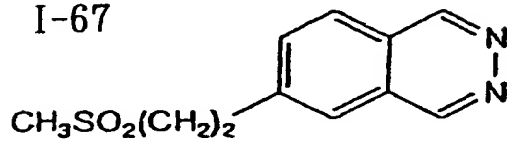
I-65



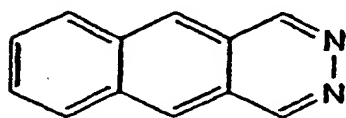
I-66



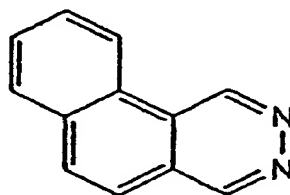
I-67



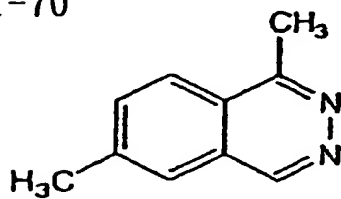
I-68



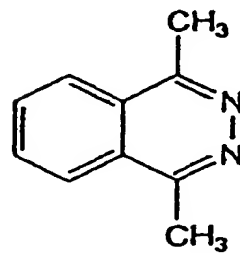
I-69



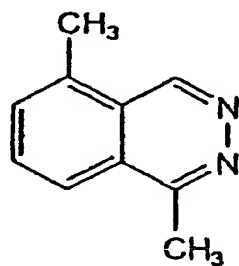
I-70



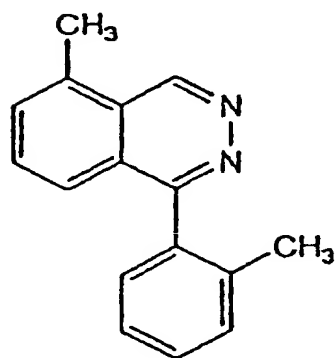
I-71



I-72

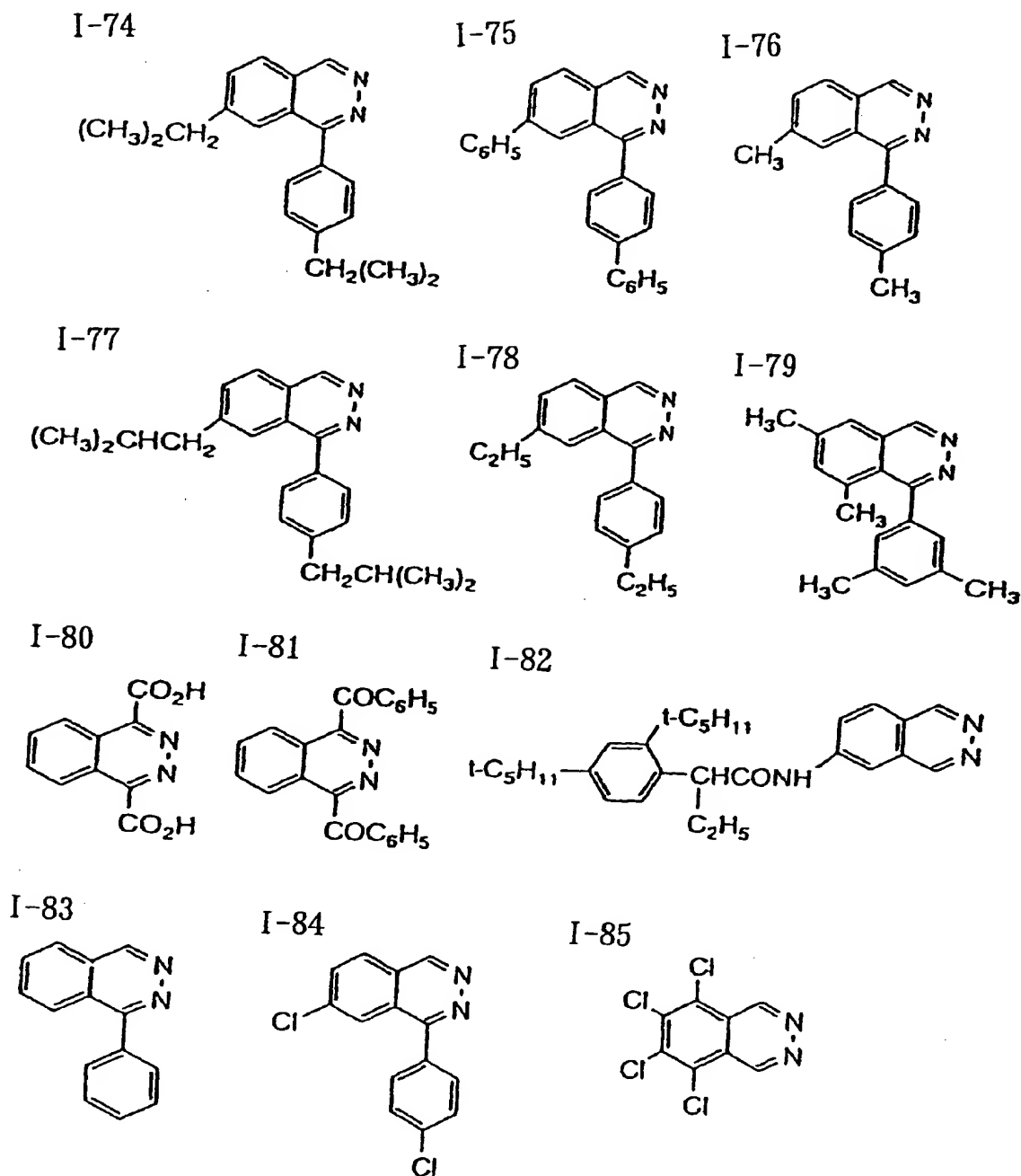


I-73



【0071】

【化 14】



【0072】

一般式 (P) で表されるフタラジン化合物の使用量は、銀 1 モル当たり 10^{-4} ~ 1 モルであることが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~ 0.3 モルである。

【0073】

一般式 (P) で表されるフタラジン化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物

、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

一般式（P）で表されるフタラジン化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0074】

本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明に用いられる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許第4, 784, 939号明細書、同第4, 152, 160号明細書、特開平9-329865号公報、特開平9-329864号公報、特開平9-281637号公報などに記載の化合物が挙げられる。

安息香酸類の添加量は、いかなる量でもよいが、銀1モル当たり1 μ モル～2モルが好ましく、より好ましくは1ミリモル～0.5モルである。安息香酸類の添加法としては、粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加時期は、塗布液調製のいかなる工程でもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが、有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類は熱現像感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、画像形成層である感光性層を有する面（以下、画像形成面という）の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【0075】

本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制または促進させて現像を制御すること、分光増感効率を向上させること、現像前後の保存性を向上させることなどを目的として、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

メルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $Ar-SM^0$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 M^0 は水素原子またはアルカリ金属原子であり、 Ar は1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンもしくはテルル原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、複素芳香環はベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾテルラゾール環、カルバゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、テトラゾール環、トリアジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリジン環、プリン環、キノリン環またはキナゾリノン環である。この複素芳香環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ハロゲン（例えば、臭素および塩素）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ基（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、およびアリール基（置換基を有していてもよい）が挙げられる。メルカプト置換複素芳香族化合物の例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプト-ピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカ

プトテトラゾール) ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-[3-(5-メルカプトテトラゾリル)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、N-[3-(メルカプトアセチルアミノ)プロピル]カルバゾールなどが挙げられるが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されない。

メルカプト化合物の添加量は、画像形成層中の銀1モル当たり0.0001~1モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは銀1モル当たり0.001~0.3モルである。

【0076】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層(感光性層)には、可塑剤および潤滑剤として、多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号明細書に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号明細書および同第3,121,060号明細書に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号明細書に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0077】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層には、色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらの染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料が用いられ、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。好ましい染料としては、アントラキノン染料(例えば特開平5-341441号公報記載の化合物1~9、特開平5-165147号公報記載の化合物3-6~18および3-23~38等)、アゾメチン染料(特開平5-341441号公報記載の化合物17~47等)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号公報記載の化合物11~19、特開平5-341441号公報記載の化合物47、特開平5-165147号公報記載の化合物2-10~11等)、およびアゾ染料(特開平5-3

4 1 4 4 ' 1 号公報記載の化合物 1 0 ~ 1 6 等) が挙げられる。

染料および顔料の使用量は、目的の吸収量によって決められるが、一般的に熱現像感光材料 1 m^2 当たり $1 \mu\text{g} \sim 1 \text{ g}$ の範囲が好ましい。染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。

【 0 0 7 8 】

本発明の熱現像感光材料においては、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを $100 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 5 \text{ g} / \text{m}^2$ 含むことが好ましい。ここでいうカルボン酸残基を有するポリマーとしては、天然高分子（ゼラチン、アルギン酸等）、変性天然高分子（カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等）、合成高分子（ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート／アクリレート共重合体、ポリスチレン／ポリメタクリレート共重合体等）などが挙げられる。このようなポリマーのカルボキシ残基の含有量としては、ポリマー 100 g 当たり $10 \text{ mmol} \sim 1.4 \text{ mol}$ であることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【 0 0 7 9 】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレンーブタジエーンースチレン、スチレンーイソプレンースチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などが挙げられる。また、表面保護層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【 0 0 8 0 】

本発明において、保護層には、米国特許第 3, 2 5 3, 9 2 1 号明細書、同第 2, 2 7 4, 7 8 2 号明細書、同第 2, 5 2 7, 5 8 3 号明細書および同第 2, 9 5 6, 8 7 9 号明細書に記載されているような光吸収物質およびフィルター染

料を使用することができる。また、例えば米国特許第 3, 2 8 2, 6 9 9 号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量は、露光波長での吸光度が 0. 1 ~ 3 が好ましく、0. 2 ~ 1. 5 が特に好ましい。

【0081】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層（好ましくは画像形成層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

バック層は、所望の波長の範囲での最大吸収が約 0. 3 以上 2. 0 以下であることが好ましい。所望の範囲が 7 5 0 ~ 1 4 0 0 n m である場合には、7 5 0 ~ 3 6 0 n m における光学濃度が 0. 0 0 5 以上 0. 5 未満であることが好ましく、さらに光学濃度が 0. 0 0 1 以上 0. 3 未満のハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が 7 5 0 n m 以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が 0. 3 以上 2. 0 以下であり、さらに画像形成後の 3 6 0 ~ 7 5 0 n m の光学濃度が 0. 0 0 5 以上 0. 3 未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えば、ベルギー特許第 7 3 3, 7 0 6 号明細書に記載されたように、染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭 5 4 - 1 7 8 3 3 号公報に記載の、光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0082】

ハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。単独の染料としては、特開昭 5 9 - 5 6 4 5 8 号公報、特開平 2 - 2 1 6 1 4 0 号公報、同 7 - 1 3 2 9 5 号公報、同 7 - 1 1 4 3 2 号公報、米国特許 5, 3 8 0, 6 3 5 号明細書、特開平 2 - 6 8 5 3 9 号公報第 1 3 頁左下欄 1 行目 ~ 同第 1 4 頁左下欄 9 行目、特開平 3 - 2 4 5 3 9 号公報第 1 4 頁左下欄 ~ 同第 1 6 頁右下欄記載の化合物が挙げられ、処理で消色する染料とし

ては、特開昭 5 2 - 1 3 9 1 3 6 号公報、同 5 3 - 1 3 2 3 3 4 号公報、同 5 6 - 5 0 1 4 8 0 号公報、同 5 7 - 1 6 0 6 0 号公報、同 5 7 - 6 8 8 3 1 号公報、同 5 7 - 1 0 1 8 3 5 号公報、同 5 9 - 1 8 2 4 3 6 号公報、特開平 7 - 3 6 1 4 5 号公報、同 7 - 1 9 9 4 0 9 号公報、特公昭 4 8 - 3 3 6 9 2 号公報、同 5 0 - 1 6 6 4 8 号公報、特公平 2 - 4 1 7 3 4 号公報、米国特許 4, 0 8 8, 4 9 7 号明細書、同 4, 2 8 3, 4 8 7 号明細書、同 4, 5 4 8, 8 9 6 号明細書、同 5, 1 8 7, 0 4 9 号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

バック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、具体的には、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体が用いられ、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類が挙げられる。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明の熱現像感光材料は、搬送性改良のために、感光性乳剤層（好ましくは画像形成層）の表面保護層および／またはバック層またはバック層の表面保護層にマット剤を添加してもよい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第 1, 9 3 9, 2 1 3 号明細書、同 2, 7 0 1, 2 4 5 号明細書、同 2, 3 2 2, 0 3 7 号明細書、同 3, 2 6 2, 7 8 2 号明細書、同 3, 5 3 9, 3 4 4 号明細書、同 3, 7 6 7, 4 4 8 号明細書等の各明細書に記載の有機マット剤、同

1, 260, 772号明細書、同2, 192, 241号明細書、同3, 257, 206号明細書、同3, 370, 951号明細書、同3, 523, 022号明細書、同3, 769, 020号明細書等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界でよく知られたものを用いることができる。マツト剤として用いることのできる有機化合物の具体例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなどが挙げられる。無機化合物の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などが挙げられる。上記のマツト剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マツト剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 μm ~ 30 μm の粒径のものを用いるのが好ましい。また、マツト剤の粒径分布は狭くても広くてもよい。一方、マツト剤は熱現像感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0085】

マツト剤は熱現像感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。また、画像形成面の保護層のマツト度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が500~10,000秒が好ましく、特に500~2,000秒が好ましい。

本発明において、熱現像感光材料が片面感光材料であり、バック層にマツト剤

を添加するのは好ましい態様である。バック層のマット度としてはベック平滑度が 1 0 ~ 1 2 0 0 秒が好ましく、さらに好ましくは 5 0 ~ 7 0 0 秒である。

【 0 0 8 6 】

本発明で用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第 1 乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第 2 層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第 4, 7 0 8, 9 2 8 号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第 4, 4 6 0, 6 8 1 号明細書に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 0 8 7 】

米国特許第 4, 4 6 0, 6 8 1 号明細書および同第 4, 3 7 4, 9 2 1 号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層（backside resistive heating layer）を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

本発明の熱現像感光材料において、画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、米国特許第 4, 2 8 1, 0 6 0 号明細書、特開平 6 - 2 0 8 1 9 3 号公報等に記載のポリイソシアネート類、米国特許第 4, 7 9 1, 0 4 2 号明細書等に記載のエポキシ化合物類、特開昭 6 2 - 8 9 0 4 8 号公報等に記載のビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【 0 0 8 8 】

本発明の熱現像感光材料においては、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カ

チオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報、米国特許第 5, 3 8 0, 6 4 4 号明細書等に記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭 6 0 - 2 4 4 9 4 5 号公報、同 6 3 - 1 8 8 1 3 5 号公報等に記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第 3, 8 8 5, 9 6 5 号明細書等に記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平 6 - 3 0 1 1 4 0 号公報等に記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【 0 0 8 9 】

本発明の熱現像感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。可撓性基材、特に、バライタおよび／または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数 2 ~ 1 0 の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも 7 5 ~ 2 0 0 μ m 程度の 2 軸延伸したポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましい。

【 0 0 9 0 】

一般に、プラスチックフィルムを 8 0 °C 以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって、本発明では二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に 1 0 0 °C ~ 2 1 0 °C の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【 0 0 9 1 】

本発明の熱現像感光材料は、帯電防止のため、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第 2, 8 6 1, 0 5 6 号明細書および同第 3, 2 0 6, 3 1 2 号明細書などに記載のイオン性ポリマー、または米国特許第 3, 4 2 8, 4 5 1 号明細書等に記載の不溶性無機塩、特開昭 6 0 - 2 5 2 3 4 9 号公報、同 5 7 - 1 0 4 9 3 1 号公報に記載されている酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。

本発明の熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては、特開平 7 - 1 3 2 9 5 号公報 1 0 頁左欄 4 3 行目から 1 1 左欄 4 0 行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第 1, 3 2 6, 8 8 9 号明細書、米国特許第 3, 4 3 2, 3 0 0 号明細書、同第 3, 6 9 8, 9 0 9 号明細書、同第 3, 5 7 4, 6 2 7 号明細書、同第 3, 5 7 3, 0 5 0 号明細書、同第 3, 7 6 4, 3 3 7 号明細書および同第 4, 0 4 2, 3 9 4 号明細書に例示されている。

【 0 0 9 2 】

本発明において、熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第 2, 6 8 1, 2 9 4 号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第 2, 7 6 1, 7 9 1 号明細書および英国特許第 8 3 7, 0 9 5 号明細書に記載の方法により 2 層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

本発明における熱現像感光材料の中に、追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の熱現像感光材料はその感光材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感光材料とならないことが好ましい。

【 0 0 9 3 】

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージ

ワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして、特公平 5-56499 号公報、特許第 684453 号公報、特開平 9-292695 号公報、特開平 9-297385 号公報および国際公開 WO 95/30934 号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして、特開平 7-13294 号公報、国際公開 WO 97/28489 号公報、同 97/28488 号公報および同 97/28487 号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。本発明の熱現像感光材料は、比較的低い温度において比較的短い現像時間でも良好な画像を形成することが可能である。好ましい現像温度としては 80~250℃であり、さらに好ましくは 100~140℃であり、特に好ましくは 100~125℃である。現像時間としては 1~180 秒が好ましく、10~90 秒がさらに好ましい。

【0094】

熱現像時における熱現像感光材料の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上 115℃未満（好ましくは 113℃以下）の温度で画像が出ないようにして 5 秒以上加熱した後、110℃以上（好ましくは 130℃以下）で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）を採用することが有効である。

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第 2 高調波発生素子などを用いることもできる。

【0095】

本発明の熱現像感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平 5-113548 号公報などに開示されているレーザー光を熱現像感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開 WO 95/31754 号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料を露光するには SPIE vol.169 Laser Printing 116

128頁(1979)、特開平4-51043号公報、国際公開WO95/31754号公報などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0096】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0097】

<実施例1>

《下塗り支持体の作製》

(下塗り塗布液Aの調製)

ポリエステル共重合体水分散物(高松油脂(株)製、ペスレジンA515GB、30%)200mlにポリスチレン微粒子(平均粒径0.2 μ m)1g、界面活性剤1(1質量%)20mlを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Aとした。

(下塗り塗布液Bの調製)

蒸留水680mlにスチレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3(質量比)、濃度30質量%)200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径2.5 μ m)0.1gを添加し、さらに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Bとした。

(下塗り塗布液Cの調製)

イナートゼラチン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号公報記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40質量%)40gを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlにして下塗り塗布液Cとした。

【0098】

(下塗り支持体の作製)

厚み $1.75 \mu\text{m}$ の PET フィルムにコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液 A をバーコーターでウェット塗布量が $5 \text{ ml} / \text{m}^2$ になるように塗布して 180°C で 5 分間乾燥した。乾燥膜厚は約 $0.3 \mu\text{m}$ であった。次いでこの裏面（バック面）にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液 B をバーコーターでウェット塗布量が $5 \text{ ml} / \text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.3 \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で 5 分間乾燥し、さらにこの上に下塗り塗布液 C をバーコーターでウェット塗布量が $3 \text{ ml} / \text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.03 \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で 5 分間乾燥し、下塗り支持体を作製した。

【0099】

《有機酸銀分散物の調製》

ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22 85R） 43.8 g 、蒸留水 730 ml 、tert-ブタノール 60 ml を 79°C で攪拌しながら、 $1 \text{ mol} / \text{L}$ 水酸化ナトリウム水溶液 117 ml を 55 分かけて添加し、240 分反応させた。次いで、硝酸銀 19.2 g の水溶液 112.5 ml を 45 秒かけて添加し、そのまま 20 分間放置し、 30°C に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30 \mu\text{S} / \text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分 100 g 相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA205） 7.4 g および水を添加し、全体量を 385 g としてからホモミキサーにて予備分散した。

【0100】

次に予備分散済みの原液を分散機（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、マイクロフルイダイザー M-110S-EH、G10Z インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1750 \text{ kg} / \text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径 $0.04 \mu\text{m}$ 、平均長径 $0.8 \mu\text{m}$ 、変動係数 30% の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製 MasterSizerX にて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定し

た。

【0101】

《還元剤分散物Aの調製》

還元剤Aを80gと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20%水溶液を64gに対して、水176gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（アイメックス（株）製、1/4Gサンドグラインダーミル）にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物は、平均粒径0.45 μ mであった。

【0102】

《メルカプト化合物の20質量%分散物の調製》

3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1, 2, 4-トリアゾール64gと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20%水溶液32gに水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（アイメックス（株）製、1/4Gサンドグラインダーミル）にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径0.67 μ mであった。

【0103】

《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物の調製》

2-トリブロモメチルスルホニルナフタレンを116gと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量%水溶液48gと水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（アイメックス（株）製、1/4Gサンドグラインダーミル）にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径0.74 μ mであった。

【0104】

《化合物Gの22質量%分散物の調整》

化合物Gを10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて化合物Gの濃度が22質量%になるように調製し、分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる化合物Gの粒子はメジアン径0.55 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0105】

《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》

フタラジン化合物として、6-イソプロピルフタラジン26gをメタノール100mlに溶解して使用した。

【0106】

《顔料の20質量%水分散物の調製》

C.I. Pigment Blue 60を64gとデモールN（花王（株）製）を6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（アイメックス（株）製、1/4Gサンドグラインダーミル）にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0107】

《ハロゲン化銀粒子1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液6.7mlを加え、さらに1mol/Lの硝酸を8.2ml、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、35℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159mlに希釈した溶液a1と、臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200mlに希釈した溶液b1を準備し、コント

ロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 a 1 の全量を一定流量で 1 分間かけて添加した（溶液 b 1 は、コントロールダブルジェット法にて添加）。その後 3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 30 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 3 質量%水溶液を 336 ml 添加した。その後、再び溶液 a 1 を蒸留水希釈して 317.5 ml にした溶液 a 2 と、溶液 b 1 に対して最終的に銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液 b 1 の 2 倍の 400 ml まで蒸留水希釈した溶液 b 2 を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、 pAg を 8.1 に維持しながら、一定流量で溶液 a 2 を 10 分間かけて全量添加した（溶液 b 2 は、コントロールダブルジェット法で添加）。その後 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの 0.5 質量%メタノール溶液を 50 ml 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に上げてから 0.5 mol/L の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5 g を加えて 1 mol/L の水酸化ナトリウムを添加して、pH 6.0、 pAg 8.2 に調整してハロゲン化銀分散物を作製した。

【0108】

得られたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.031 \mu m$ 、球相当径の変動係数 11% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の [100] 面比率は、クベルク法を用いて 85% と求められた。

上記乳剤を攪拌しながら $50^{\circ}C$ に昇温し、N, N-ジヒドロキシーN, N-ジエチルメラミンの 0.5 質量%メタノール溶液を 5 ml とフェノキシエタノールの 3.5 質量%メタノール溶液 5 ml を加え、1 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに 2 分後分光増感色素 1 の固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀 1 モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに 2 分後テルル化合物を銀 1 モル当たり 5×10^{-5} モル加えて 50 分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀 1 モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀粒子 1 を作製した。

【0109】

《ハロゲン化銀粒子2の調製》

水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に調整した後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよびヨウ化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し、ヨウ臭化銀粒子（ヨウ素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05 μ m、投影面積変動係数8%、[100]面比率88%の立方体粒子）の調製を終えた。

【0110】

こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを 1.1×10^{-5} モル、テルル化合物を 1.5×10^{-5} モル、塩化金酸を 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸を 2.7×10^{-4} モル添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素1と 5×10^{-4} モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0111】

《限外濾過精製したSBRラテックス》

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF（限外濾過）精製用モジュール（ダイセン・メンブレン・システム（株）製、FS03 FC FUY03A1）を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製して、限外濾過精製したSBRラテックスを得た。この時ラテックス濃度は40質量%であっ

た。

(S B R ラテックス：-St(68)Bu(29)AA(3)-のラテックス)

平均粒径 0.1 μ m、濃度 45 質量%、平衡含水率 (25℃ 相対湿度 60%)
0.6 質量%、イオン伝導度 4.2 mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波
工業 (株) 製伝導度計 CM-30S を使用し、ラテックス原液 (40 質量%) を
25℃ にて測定)、pH 8.2

【0112】

《画像形成層塗布液の調製》

上記で得た有機酸銀分散物 103 g、ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、PVA205) の 20 質量% 水溶液 5 g を混合し 40℃ に保った中へ、還元剤分散物 A を 35 g、化合物 G の分散物 20.3 g、顔料 C.I. Pigment Blue 60 の 20 質量% 水分散物を 4.8 g、有機ポリハロゲン化物の 30 質量% 分散物 10.7 g、およびメルカプト化合物の 20 質量% 分散物 3.1 g を添加した。その後、40℃ に保温した限外濾過精製した S B R ラテックス 40 質量% を 106 g 添加して十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール溶液を 6 ml を添加し有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子 1 を 5 g とハロゲン化銀粒子 2 を 5 g 事前によく混合し、塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し画像形成層 (乳剤層) 塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ塗布銀量 1.2 g/m² となるように送液した。

【0113】

《画像形成面の中間層塗布液の調製》

(中間層塗布液)

ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、PVA205) の 10 質量% 水溶液 772 g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比 59/9/26/5/1) ラテックス 27.5 質量% 液 226 g に、本発明の条件を満たす熱溶剤である D-ソルビトールの 10% 水溶液 26 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 2 ml、ベンジルアルコール 4 g、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレー

ト 1 g とベンゾイソチアゾリノン 10 mg を加えて中間層塗布液とし、 $5 \text{ ml} / \text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

【0114】

《画像形成面の保護層第1層塗布液の調製》

(保護層第1層塗布液)

イナートゼラチン 80 g を水に溶解し、フタル酸の 10 質量%メタノール溶液を 138 ml、 $0.5 \text{ mol} / \text{L}$ の硫酸を 28 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量%水溶液を 5 ml、フェノキシエタノール 1 g を加え、総量 1000 g になるように水を加えて塗布液とし、 $10 \text{ ml} / \text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

【0115】

《画像形成面の保護層第2層塗布液の調製》

(保護層第2層塗布液)

イナートゼラチン 100 g を水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の 5 質量%溶液を 20 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量%溶液を 16 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 $4.0 \mu\text{m}$) 25 g、 $0.5 \text{ mol} / \text{L}$ の硫酸を 44 ml、ベンゾイソチアゾリノン 10 mg に総量 1555 g となるよう水を添加して、4 質量%のクロムみょうばんと 0.67 質量%のフタル酸を含有する水溶液 445 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 $10 \text{ ml} / \text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

【0116】

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製)

塩基プレカーサー化合物 64 g、および界面活性剤デモール N (花王 (株) 製) 10 g を蒸留水 246 ml と混合し、混合液をサンドミル (アミメックス (株) 製、 $1/4$ Gallon サンドグラインダーミル) を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ の、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

(染料の固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物 9.6 g および p-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.8 g を蒸留水 305 ml と混合し、混合液をサンドミル（アミメックス（株）製、1/4 Gallon サンドグラインダーミル）を用いてビーズ分散して平均粒子径 0.2 μ m の染料固体微粒子分散液を得た。

【0117】

（ハレーション防止層塗布液の調製）

ゼラチン 17 g、ポリアクリルアミド 9.6 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 70 g、上記染料の固体微粒子分散液 56 g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ 6.5 μ m）1.5 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2.2 g、着色染料化合物の 1 質量% 水溶液 0.2 g、水を 844 ml 混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

（保護層塗布液の調製）

容器を 40℃ に保温しゼラチン 50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0.2 g、N, N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.4 g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム 1 g、ベンゾイソチアゾリノン 30 mg、 $C_8F_{17}SO_3K$ を 32 mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4SO_3Na$ を 64 mg、水を 950 ml 混合して保護層塗布液とした。

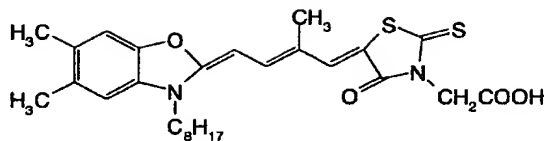
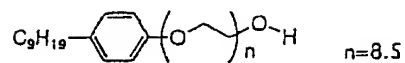
実施例 1 に用いた化合物を以下に示す。

【0118】

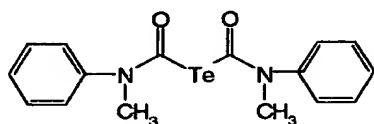
【化 15】

分光増感色素 1

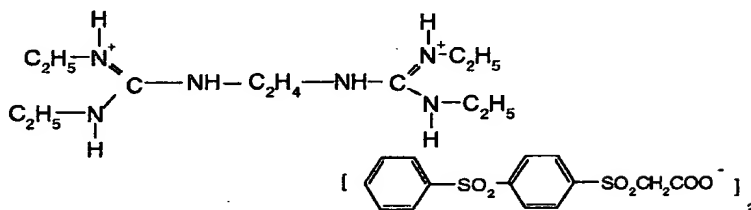
界面活性剤 1



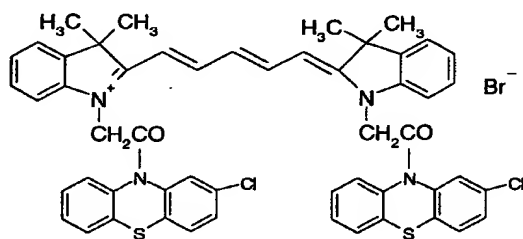
テルル増感剤



塩基プレカーサー化合物



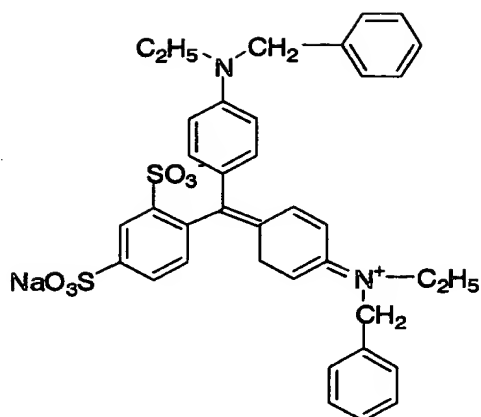
シアニン染料化合物



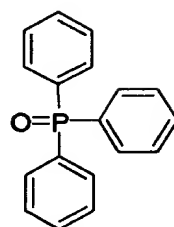
【0119】

【化 16】

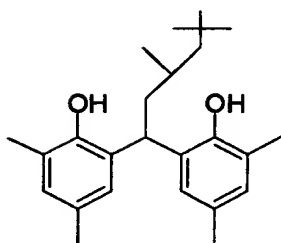
青色染料化合物



化合物G



還元剤A



【0120】

《熱現像感光材料の作製》

上記下塗りを施した支持体にハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04 g/m^2 となり、保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥しハレーション防止バック層を作製した後、バック面と反対の面に下塗面から画像形成層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した（本発明のサンプル1）。

一方、画像形成面の中間層からD-ソルビトールを除いた他は同様にして、比較用の熱現像感光材料の試料を作製した（比較サンプルA）。

【0121】

《評価》

各熱現像感光材料の試料について下記評価を実施した。

(写真性能の評価)

647nmKrレーザー感光計（最大出力500mW）で法線に対して30度の斜度で熱現像感光材料を露光した後、熱現像感光材料を室温、相対湿度50%の環境下に1時間放置したのち、119℃で10秒、15秒、20秒間、熱現像し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、Dmin（カブリ）、Dmaxで評価した。結果を表1に示した。

【0122】

【表1】

サンプルNo	119℃、10秒		119℃、15秒		119℃、20秒	
	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax
A（比較例）	0.10	0.48	0.10	1.20	0.12	1.46
1（本発明）	0.10	1.02	0.10	1.44	0.12	1.50

【0123】

本発明の条件を満たす熱溶剤を添加することにより、迅速に画像を形成することができることが確認された。とくに、カブリを増大させずに高い黒化濃度を得ることができることが明らかになった。

【0124】

(保存安定性の評価)

次に、熱現像感光材料の保存安定性を比較するために、未露光の熱現像感光材料を50℃相対湿度75%で3日間強制エージング処理した後、同様に露光して、本発明のサンプル1は、119℃で15秒間、比較サンプルは119℃で20秒間熱現像した。いずれのサンプルも強制エージング処理しないと殆ど差がなく、保存安定性は良好であった。

【0125】

<実施例2>

《下塗り支持体の作製》

バック層を設け、熱処理した支持体を次のようにして作製した。

(下塗り層の塗布)

厚み 1 2 0 μm の P E T ベースの一方の面に次の下塗り層 (a) と下塗り層 (b) とを塗布し、それぞれ 1 8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 4 分間乾燥した。

下塗り層 (a) :

ポリマーラテックス V-5

コア部 9 0 重量%、シェル部 1 0 重量%のコアシェルタイプのラテックス

コア部が塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/

アクリロニトリル/アクリル酸 = 9 3 / 3 / 3 / 0. 9 / 0. 1 (重量%)

シェル部が塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/

アクリロニトリル/アクリル酸 = 8 8 / 3 / 3 / 3 / 3 (重量%)

重量平均分子量 3 8, 0 0 0 固形分量 3. 0 g/m^2

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン 2 3 mg/m^2

マット剤 (ポリスチレン、平均粒子径 2. 4 μm) 1. 5 mg/m^2

【0 1 2 6】

下塗り層 (b) :

アルカリ処理ゼラチン

(C a ²⁺ 含量 3 0 p p m、ゼリー強度 2 3 0 g) 8 3 mg/m^2

化合物 A 1 mg/m^2

化合物 H 2 mg/m^2

メチルセルロース 4 mg/m^2

ポリオキシエチレン (日本エマルジョン (株) 製、エマレックス 7 1 0)

3 mg/m^2

【0 1 2 7】

(バック層の塗布)

P E T ベースのもう一方の面に次のバック層を設けた。

バック第一層:

ジュリマー E T-4 1 0 (日本純薬 (株) 製) 3 8 mg/m^2

S n O ₂ / S b (石原産業 (株) 製、

FS-10D、針状粒子、重量比9/1)

200 mg/m²

染料A

20 mg/m²

マツト剤 (ポリメチルメタクリレート粒子、
平均粒子サイズ5 μm)

10 mg/m²

架橋剤 (ナガセ化成工業 (株) 製、

デナコールEX-614B)

13 mg/m²

【0128】

バック第二層:

ラテックスバインダー (三井石油化学 (株) 製、

ケミパールS-120)

500 mg/m²

コロイダルシリカ (日産化学 (株) 製、スノーテックス-C) 40 mg/m²

架橋剤 (ナガセ化成工業 (株) 製、

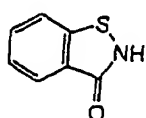
デナコールEX-614B)

30 mg/m²

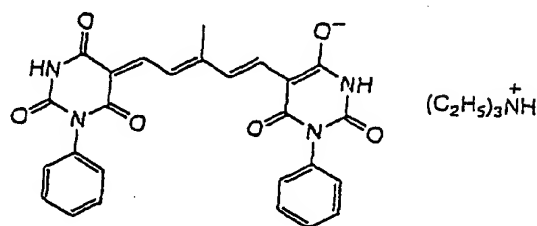
【0129】

【化17】

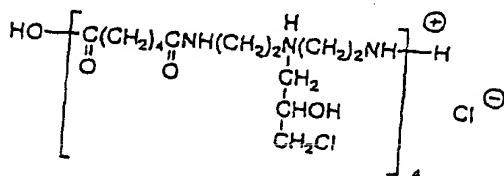
化合物A



染料A



化合物H



【0130】

両バック層は逐次塗布し、それぞれ180℃で4分間乾燥した。
(支持体の熱処理)

下塗り層、およびバック層を塗布し、乾燥した後、張力 5 kg/cm^2 、温度 130°C で 10 分間の第一熱処理、続いて張力 10 kg/cm^2 、温度 40°C で 15 秒の第二熱処理を行った。

【0131】

《感光性ハロゲン化銀乳剤 A の調製》

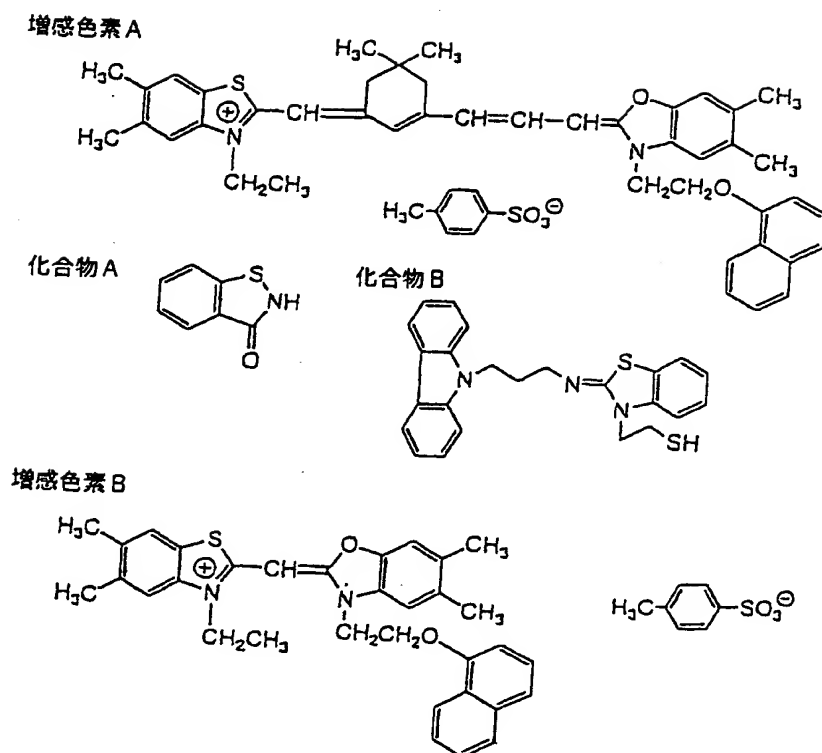
水 700 ml にフタル化ゼラチン 11 g、臭化カリウム 30 mg、およびチオスルホン酸ナトリウム 10 mg を溶解して温度 35°C にして、 pH 5.0 に調整した後、硝酸銀 18.6 g を含む水溶液 159 ml と臭化カリウムを 1 モル／リットル含む水溶液を pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 6.5 分間かけて添加した。ついで、硝酸銀 55.4 g を含む水溶液 476 ml と臭化カリウムを 1 モル／リットル含む水溶液を pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 30 分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン 1 g を添加し、さらに pH を下げて凝集沈降させ、脱塩処理した。その後、フェノキシエタノール 0.1 g を加え、 pH 5.9、 pAg 8.2 に調整し、臭化銀粒子（平均粒子サイズ $0.12 \mu\text{m}$ 、投影面積直径変動係数 8%、(100) 面比率 88% の立方体粒子）の調製を終えた。

【0132】

こうして得たハロゲン化銀粒子を 60°C に昇温して、銀 1 モル当たりチオスルホン酸ナトリウム 8.5×10^{-4} モル添加し、120 分間熟成した後、 40°C に急冷して 1×10^{-5} モルの増感色素 A と 5×10^{-5} モルの増感色素 B、および 5×10^{-5} モルの N-メチル-N'-{3-(メルカプトテトラゾリル)フェニル}ウレア、化合物 A を 100 ppm 添加し、 30°C に急冷してハロゲン化銀乳剤 A を得た。

【0133】

【化 1 8】



【0 1 3 4】

《有機酸銀分散物 A の調製》

ステアリン酸 4.4 g、ベヘン酸 39.4 g、蒸留水 770 ml を 90℃ で攪拌しながら 1 mol/L の NaOH 水溶液 103 ml を添加し、240 分間反応させた後、75℃ に降温した。ついで、硝酸銀 19.2 g 含む水溶液 112.5 ml を 45 秒かけて添加し、そのまま 20 分間放置し、30℃ に降温した。次に、吸引濾過によって固形分を濾別し、濾水の電気伝導度が $30 \mu S/cm$ になるまで水洗した。こうして得た固形分にポリビニルアルコール 10 質量% 水溶液 100 ml を添加し、さらに総重量が 270 g になるように水を加えた。次に、自動乳鉢で粗分散してから、分散機“ナノマイザー”（ナノマイザ（株）製）を用いて衝突時の圧力 $1000 kg/cm^2$ で分散し、平均短径 $0.04 \mu m$ 、平均長径 $0.8 \mu m$ 、変動係数 30% の針状粒子分散物を得た。

【0 1 3 5】

《還元剤分散物 B の調製》

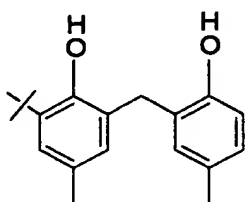
還元剤 B 100 g と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバール M

P 2 0 3) 1 0 0 g、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（竹本油脂（株）製、レオポール B X） 2 . 1 g に水 6 0 0 g を添加し、良く混合しスラリーを作製した。このスラリーを分散ビーズ（平均直径 0 . 5 m m のジルコニア粒） 8 4 0 g とともにベッセルに入れ、分散機サンドミル（アイメックス（株）製、1 / 4 G サンドグラインダーミル）で 5 時間分散し、平均粒子サイズ 0 . 4 μ m の還元剤分散物 B を得た。

【 0 1 3 6 】

【化 1 9 】

還元剤 B



【 0 1 3 7 】

《フタラジン誘導体可溶化液 A の調製》

次の割合で混合攪拌して次のフタラジン誘導体 A の可溶化液 A を作製した。

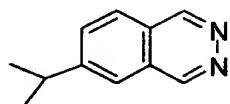
可溶化液 A

フタラジン誘導体 A	2 5 g
トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム （竹本油脂（株）製、レオポール B X）	2 . 1 g
ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-217、 2 0 % 水溶液）	1 0 0 g
水	3 7 3 g

【 0 1 3 8 】

【化 2 0】

フタラジン誘導体 A



【0 1 3 9】

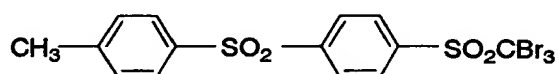
《有機ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物 A 30 g に対してヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.5 g、化合物 C 0.5 g と、水 88.5 g を添加し良く攪拌してスラリーとして 3 時間放置した。その後、還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の 80 質量%が $0.3 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ であった。

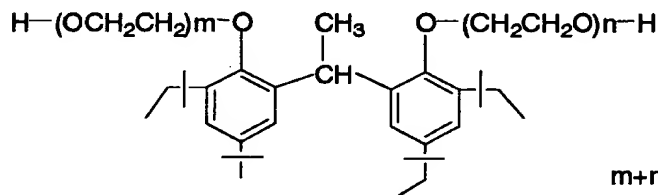
【0 1 4 0】

【化 2 1】

有機ポリハロゲン化合物 A



化合物 C

 $m+n=27$

【0 1 4 1】

《サリチル酸誘導体分散物 A の調製》

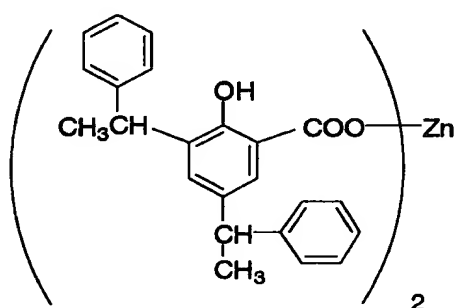
サリチル酸誘導体 A 30 g と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバール MP 203）30 g、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（竹本油脂（株）製、レオポール BX）0.6 g に水 210 g を添加し、良く混

合しスラリーを作製した。このスラリーを分散ビーズ（平均直径 0.5 mm のジルコニア粒）960 g とともにベッセルに入れ、分散機サンドミル（アイメックス（株）製、1/4 G サンドグラインダーミル）で 5 時間分散した。水 105 g で希釈して分散物を取り出し、平均粒子サイズ 0.4 μ m のサリチル酸誘導体分散物 A を得た。

【0142】

【化22】

サリチル酸誘導体 A



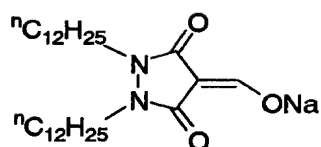
【0143】

《超硬調化剤の分散物 A の調製》

超硬調化剤 A 10 g と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパール MP203）10 g、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（竹本油脂（株）製、レオポール BX）0.2 g に水 250 g を添加し、良く混合しスラリーを作製した。このスラリーを分散ビーズ（平均直径 0.5 mm のジルコニア粒）960 g とともにベッセルに入れ、分散機サンドミル（アイメックス（株）製、1/4 G サンドグラインダーミル）で 5 時間分散した。水 105 g で希釈して分散物を取り出し、平均粒子サイズ 0.2 μ m の超硬調化剤の分散物 A を得た。

【0144】

【化 2 3】



超硬調化剤A

【0 1 4 5】

《画像形成層塗布液の調製》

上記の有機酸銀分散物 4.1 g、感光性ハロゲン化銀乳剤 A 9.3 g、還元剤分散物 B 35.5 g、サリチル酸誘導体分散物 A を 2.1 g、SBR ラテックス（大日本インキ化学工業（株）製、Lacstar#3307B；T g 13℃、49質量%）2.1 g、クラレポパール MP-203 10質量%を 4.9 g、フタラジン誘導体可溶化液 A が 5.7 g、有機ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物 4.8 g、5-メチルベンゾトリアゾール 3 mg、染料 A を 2 mg、超硬調化剤の分散物 A を 2.5 g、さらに水 25 g を加えて良く混合した。塗布銀量が 1.0 g/m² になるように塗布した。

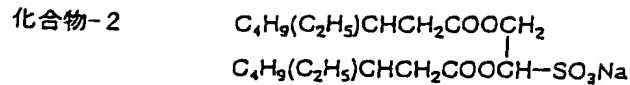
【0 1 4 6】

《保護層塗布液の調製》

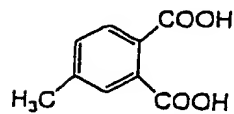
固形分 27.5% のポリマーラテックス（メチルメタクリレート／スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレートメタアクリル酸＝59／9／26／5／1 の共重合体でガラス転移温度 55℃）109 g に、本発明の条件を満たす熱溶剤であるコハク酸イミドの 10% 水溶液を 7.8 ml、水を 3.75 g 加え、造膜助剤として 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノ（2-メチルプロパネート）を 4.5 g、化合物 2 を 0.45 g、化合物 3 を 0.125 g、化合物 4 を 0.0125 モル、およびポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-217）を 2.25 g 加え、さらに水を加えて、150 g とし、塗布液とした。画像形成層の上に、ポリマーラテックスの塗布量が 2.0 g/m² になるように塗布した。

【 0 1 4 7 】

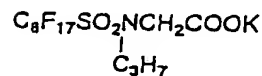
【 化 2 4 】



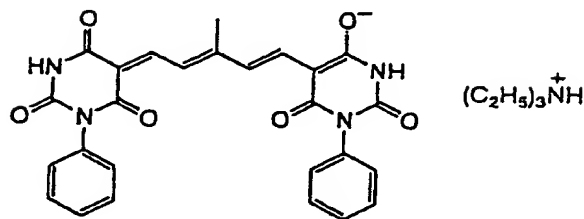
化合物-4



化合物-3



染料A



【 0 1 4 8 】

《熱現像感光材料の調製》

前記バック／下塗り層のついたPET支持体の下塗り層（a）、（b）のついた側に上記の画像形成層塗布液と保護層塗布液を同時重層塗布した。塗布後、60℃で2分間乾燥することにより熱現像感光材料の試料を得た（本発明のサンプル2）。

一方、保護層塗布液からD-ソルビトールを除いた他は同様にして、比較用の熱現像感光材料の試料を作製した（比較サンプルB）。

【 0 1 4 9 】

《評価》

（写真性の評価）

本発明のサンプル2、および比較サンプルBを780nmにピークをもつ干渉フィルターと濃度差0.1の階段濃度ウェッジを介して、発光時間 10^{-6} 秒のキセノンフラッシュ光で露光し、室温、相対湿度50%の環境下に1時間放置した

のち、119℃で、10秒、15秒、20秒間、熱現像処理を行った。得られた画像濃度を測定し、実施例1と同様にDmin、Dmaxを表2に示した。

【0150】

【表2】

サンプルNo	119℃、10秒		119℃、15秒		119℃、20秒	
	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax
B (比較例)	0.10	0.42	0.10	2.81	0.10	3.57
2 (本発明)	0.10	2.60	0.10	3.82	0.10	4.00

【0151】

本発明のサンプルは、比較サンプルに比べて、迅速に画像を形成することができることが確認された。

【0152】

(保存安定性の評価)

また、熱現像感光材料の保存安定性を比較するために未露光の熱現像感光材料を50℃相対湿度75%で3日間強制エージング処理し、さらに室温、相対湿度50%に1時間放置したのち、同様に露光して本発明のサンプル1は、119℃で15秒間、比較サンプルは119℃で20秒間熱現像した。いずれのサンプルも強制エージング処理しないときと殆ど差がなく、保存安定性は良好であった。

【0153】

(現像湿度依存性の評価)

一般に、熱現像感光材料の写真性能は、熱現像するときの環境湿度によって変動する。低湿度では現像が進みにくく、高湿度では現像が速くなる傾向があり、この変動を小さくすることが望ましい。本発明のサンプルと比較サンプルを、相対湿度10%、30%、50%、70%の環境下に1時間放置したのち、同じ環境下で本発明のサンプル1は、119℃で15秒間、比較サンプルは119℃で20秒間熱現像した。結果を表3に示した。いずれのサンプルもカブリ値には変動がなかったので、表にはDmax値のみを示した。

【0154】

【表 3】

サンプル No	相 対 湿 度			
	1 0 %	3 0 %	5 0 %	7 0 %
B (比較例)	1 . 4 5	2 . 5 1	3 . 5 7	4 . 0 5
2 (本発明)	2 . 7 0	3 . 2 0	3 . 8 2	4 . 1 0

【 0 1 5 5 】

表 3 のデータより、比較サンプル B に比べて本発明のサンプル 2 は、低湿度での D m a x が高いこと、また、高湿度と低湿度の D m a x の差が小さいことが確認された。熱溶剤によるこのような効果は、従来の知見からは全く予見できない新たな発見である。

【 0 1 5 6 】

【発明の効果】

本発明の熱現像感光材料は、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ないという特徴を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）有機銀塩、（c）還元剤、および（d）疎水性の熱可塑性有機バインダーを有する熱現像感光材料において、

常温では固体状であって熱現像温度において融解しうる熱溶剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社